



特 許 願

(2,000円)

昭和49年 8月19日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 ヒノキチオールナトリウム塩
2. 発明者 の製造方法
住 所 特許出願人と同じ
氏 名
3. 特許出願人
住 所 愛知県名古屋市中区大高町字北平部1の4
氏 名 加 藤 明
4. 代 理 人 平 102
住 所 東京都千代田区飯田街4丁目4番8号
勤日ビル2階202号
氏 名 弁理士(7434) 佐 藤 英
5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 願書副本	1 通
(4) 委任状	1 通



49-094749

明 細 書

1 発明の名称

ヒノキチオールナトリウム塩の製造方法

2 特許請求の範囲

扁柏油、紅檜油、ヒバ精油若しくはネツコ材精油等のヒノキチオール含有植物精油を有機溶媒、例えばベンゼンにて8~10倍に希釈し、その有機溶媒による溶液に3N-苛性ソーダ溶液を加えて振盪し、アルカリ層を冷蔵放置する事により、ヒノキチオールNa塩を沈澱沈過する事を特徴とするヒノキチオールナトリウム塩の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、扁柏油、紅檜油、ヒバ精油若しくはネツコ材精油等のヒノキチオールを含有する植物精油よりヒノキチオールナトリウム塩を安価に、高収率、高濃度に分離抽出する方法に関するものである。

従来、扁柏油、紅檜油、ヒバ精油、ネツコ材精油等のヒノキチオールを含有する植物精油よりヒノキチオールを分離、抽出する方法は種々知られ

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-23244

⑬公開日 昭51.(1976) 2.24

⑭特願昭 49-94749

⑮出願日 昭49.(1974) 8.19

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7118 43

⑫日本分類

16 C952

⑬Int.Cl²

C07C 49/56

ている。例えば特許第149882号によれば、柏根油をアルカリと振盪し、酸性部をこれに移行せしめて、放冷し、その含有するヒノキチオールを難溶性のアルカリヒノキチオラートの結晶として他成分と分離精製する方法がある。

しかしながら、この方法はヒバ油と苛性ソーダ溶液とが、石鹼様物質をつくり、中性油層と苛性ソーダ溶液層の分離が非常に困難となり、且分離には極めて長時間を要し、その上石鹼様物質中にかなりのヒノキチオールを含有して充分なる抽出を行ない得ないという欠点があった。また、特公昭33-8518号によれば、ヒノキチオール含有精油から重炭酸ソーダで有機酸を除去し、その残油を一価金属の塩とし、その溶液に二価若しくは二価以上の金属塩を加えて、放置して得たる沈澱物を温湯で洗滌し、残った金属錯塩を石油エーテルで覆って、よく攪拌しながら過剰の稀塩酸を添加して、ヒノキチオールをエーテル層へ移させて、残留物を蒸溜するか、あるいはヒノキチオールをナトリウム塩にしヒノキチオールを得る方法があ

る。ところが、この方法は種々の薬品を必要とし、工程も長く、放置時間も長く、種々の装置を必要とし、特に工業規模で生産するには、複雑な方法であった。

本発明者は種々研究の結果、扁柏油、紅檜油、ヒバ精油、若しくはネツコ材精油等のヒノキチオール含有植物精油を、ベンゼンのような有機溶媒にて8~10倍に希釈し、その希釈溶液を3N-苛性ソーダ溶液を加えて、振盪し、アルカリ層を冷凍放置する事により、ヒノキチオールNa塩の簡易にして工業的に有利な、高収率の製造法を見出した。

本発明者は、先づヒノキチオールNa塩の溶けない溶媒を研究した所、 n -ヘキサン、石油ベンジン、ベンゼンを見出した。特に価格的な点を充分に考慮した場合はベンゼンが最適である。更にヒノキチオール含有植物油をこれらの溶媒で希釈して、3N-苛性ソーダ溶液にて振盪し、油層と水層を分離する際、その溶媒の量を種々研究した所8~10倍に希釈した場合にその分離が容易に出

来る事を見出した。更に3N-苛性ソーダ溶液にて振盪した際のヒノキチオールNa塩を一番多量に抽出する苛性ソーダの抽出量を検討した所、2回の抽出が一番よい事を見出した。

本発明の構成は、扁柏油、紅檜油、ヒバ精油、若しくはネツコ材精油等のヒノキチオール含有植物精油を、有機溶媒ベンゼンにて8~10倍に希釈し、その希釈液を3N-苛性ソーダ溶液を加えて振盪し、アルカリ層を冷凍放置する事によりヒノキチオールNa塩を抽出する方法である。以下実施例により説明する。

実施例 1

ヒバ油200gをベンゼン1600ccで希釈し、3N-苛性ソーダ100ccを加え振盪し、アルカリ層を分離する。更に油層に3N-苛性ソーダ50ccを加えて振盪し、アルカリ層を分離する。この際油層とアルカリ層はきれいに分離し、石鹼層は出来ない。このようにして2回に採取した夫々のアルカリ層を冷蔵庫中で一夜放置すると、ヒノキチオールNa塩の黄色沈澱が得られた。この黄色

(3)

沈澱の結晶を濾過したところ、5gであり、さらに稀アルカリ水を加えて再結晶すると、4gの結晶が得られた。

実施例 2

ヒバ油200g、をベンゼン2000ccで希釈し、3N-苛性ソーダ100ccを加えて振盪し、アルカリ層を分離する。更に油層に3N-苛性ソーダ50ccを加えて振盪し、アルカリ層を分離する。この際、油層とアルカリ層はきれいに分離し、石鹼層は出来ない。又油層と水層の境界にぶわぶわしたリングの層も出来ない。アルカリ層を夫々一夜冷蔵庫中に放置するとヒノキチオールNa塩(アスナロンNa塩)の黄色沈澱を得られる。この沈澱物を濾過して得られた結晶は5.2gであり、稀アルカリ水を加えて再結晶すると4.2gの結晶が得られた。

粗ヒノキチオールNa塩(アスナロンNa塩)中のヒノキチオールの定量は、次の様にして行った。

(1) 吸収曲線をかく。(第1図参照)

(5)

(4)

波長 (m μ)	A	試料 B
	ヒノキチオール4mg/ℓ	試料4mg/ℓ
210	0.145	0.03
220	0.250	0.04
230	0.480	0.185
240	0.750	0.250
250	0.700	0.230
260	0.335	0.085
270	0.060	0.025
280	0.030	0.00
290	0.040	0.00
310	0.150	0.00
320	0.215	0.00
330	0.210	0.00

Aのヒノキチオール4mg/ℓの試料は、ヒノキチオール4mgを100mlのメタノールにとかす。(40mg/ℓ)その10mlを100mlのメタノールにとかす。(4mg/ℓ)この吸収曲線をかく。

Bのサンプル4mgを精秤し、同様に吸収曲線を

(6)

かく。

(2) 検量線を作製する。(第2図参照)

a、ヒノキチオール 4 4.7 mg をメタノールで 100 ml (4 4.7 mg / l)

b、その 5 ml を 50 ml にする (4.47 mg / l)

c、その 1 ml を 50 ml (0.89 mg / l)

2 ml を 50 ml (1.79 mg / l)

mg / l	吸光度
1 0.89	0.23
2 1.79	0.180
3 4	0.750
サンプル 4	0.250

検量線よりサンプル中のヒノキチオールは 1.4

mg。

ヒノキチオール $C_{10}H_{12}O_2 = 164$ ヒノキチオール Na 塩 $C_{10}H_{11}O_2Na \cdot 2H_2O = 222$

サンプル中のヒノキチオール Na 塩

$$1.4 \times \frac{222}{164} = 1.9 \text{ mg} \quad \text{サンプルは 4 mg}$$

従って粗アスナロン Na 塩中ヒノキチオール Na 塩

(7)

$$\frac{19}{4} \times 100 = 47.5\% \quad (\text{収量})$$

実施例 3

扁柏油 200 g をベンゼン 1600 cc で希釈し、3 N-苛性ソーダ 100 cc を加え、振盪し、アルカリ層を分離する。更に油層に 3 N-苛性ソーダ 50 cc を加えて振盪し、アルカリ層を分離する。この際油層とアルカリ層はきれいに分離し、石鹼層は出来ない。夫々のアルカリ層を冷蔵庫中で一夜放置すると、ヒノキチオール Na 塩の黄色沈澱を得られる。之を濾過する。収量 5 g。稀アルカリ水より再結晶する。収量 4.2 g

同じく紅檜油、ネツコ材精油等よりも同様な方法でヒノキチオールを取る事が出来る。

4. 図面の簡単な説明

第1図はヒノキチオールとサンプルとの吸収曲線、第2図は波長 240 mμ における検量線を示すグラフである。

特許出願人 加 福

代理人 弁理士 佐 藤 英

明

昭

(8)



